

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-003177

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/113

(21)Application number : 08-155432

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1996

(72)Inventor : SUZUKI CHIAKI

NAKAZAWA HIROSHI

IIDA YOSHIFUMI

(54) ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain good electrostatic chargeability, environment stability, flow property, caking resistance, stable negative electrostatic chargeability, and stable image quality maintaining characteristic.

SOLUTION: The electrostatic latent image developer consisting of a carrier and toner compsn. is formed so that the carrier has resin coating layer in which a conductive material is dispersed and incorporated in a matrix resin, and the toner compsn. contains toner particles contg. a binder resin and coloring agent and additive. The additive contains a titanium compd. obtnd. by reaction of TiO(OH)2 and a silane compd., such as silane coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

静電潜像現像剤及び画像形成方法

特開平10-3177

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-3177

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	3 7 4
	9/113		9/10	3 5 1
				3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平8-155432	(71)出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22)出願日	平成8年(1996)6月17日	(72)発明者	鈴木 千秋 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	中沢 博 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	飯田 能史 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 静電潜像現像剤及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 良好な帯電性、環境安定性、流動性、耐ケーリング性、安定した負帯電性、安定した画質維持性を得る。

【解決手段】 キャリヤとトナー組成物とからなる静電潜像現像剤において、該キャリヤが芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、且つ該トナー組成物は接着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに添加剤を含有し、該添加剤がTiO₂ (OH)₂とシランカップリング剤のようなシラン化合物との反応で得られるチタン化合物を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリヤとトナー組成物とからなる静電潜像現像剤において、該キャリヤが芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、且つ該トナー組成物は結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに添加剤を含有し、該添加剤がTiO₂(OH)₂とシラン化合物との反応で得られるチタン化合物を含有することを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項2】 前記チタン化合物の比重は2.8乃至3.6であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項3】 前記添加剤が湿式沈降法で作成されたことを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項4】 前記チタン化合物の平均一次粒子径が5乃至50nmであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項5】 前記チタン化合物の体積固有抵抗に対する前記キャリヤの体積固有抵抗の比が0.01乃至100であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項6】 前記キャリヤの芯材の平均粒子径が30乃至100μmであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項7】 前記トナー粒子の平均粒子径が3乃至10μmであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項8】 前記キャリヤの体積固有抵抗が10⁶～10¹²Ωcmであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤。

【請求項9】 静電潜像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、請求項1、2、3、4、5、6、7及び8のいずれか1項に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用するトナー組成物及びキャリヤからなる静電潜像現像剤及び該静電潜像現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法では、感光体に形成された静電潜像を着色剤を含むトナーで現像し、得られたトナー像を転写紙上に転写し、熱ロール等で定着し画像を得る。一方、感光体は次の画像形成に備えて残存トナーを除去するためにクリーニングされる。このような電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーのみを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリヤを混合した二成分現像剤とに大別すること

ができる。そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帶電性、クリーニング性に優れていることが必要である。そして、特に、流動性、耐ケーキング性を高めるために、無機微粉末をトナーに添加することがしばしば行われている。

【0003】 しかしながら、無機微粉末はトナーの帶電に大きな影響を与える。例えば、一般に使用されるシリカ系微粉末の場合、元来絶縁性が高く、それに伴って帶電性も高く、負極性が強い。特に低温低湿下においては、負帶電性トナーの帶電を過度に増大させる。一方、高温高湿下においては水分を取り込むことにより導電性が上がり、帶電性を減少させるため、両環境間の帶電性に大きな差を生じさせてしまうという問題（環境依存性）があった。その結果、濃度再現不良、背景カブリの原因となることがあった。また、無機微粉末の分散性もトナー特性に大きな影響を与え、分散が不均一な場合、流動性、耐ケーキング性に所望の特性が得られなかったり、クリーニングが不十分になって、感光体上にトナー固着等が発生し、黒点状の画像欠陥の生じる原因となることがあった。

【0004】 これらを改善する目的で無機微粉末を表面処理したものを用いることが種々提案されている。例えば、特開昭46-5782号公報、特開昭48-47345号公報、特開昭48-47346号公報には、水分の影響を排除する等の目的で、シリカ微粒子の表面を疎水化処理することが記載されている。しかしながら、これらの無機微粉末を用いるだけでは、環境に対する帶電性差、長期ストレスに対する帶電安定性、感材に対する

2次障害等において十分な効果を得ることはできない。

【0005】 また、トナー粒子の負帶電性を緩和する方法としては、アミノ変性シリコーンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開昭64-73354号公報）やアミノシラン及び／又はアミノ変性シリコーンオイルで表面処理されたシリカ微粒子を外添させる方法（特開平1-237561号公報）が知られている。しかし、これらのアミノ化合物による処理では、負帶電性トナーの過剰な帶電上昇は抑制できるものの、シリカ微粉末自身の持つ環境依存性を充分に改善することはできない。即ち、低温低湿下で長時間使用後のシリカ微粉末の過剰な負帶電性を若干抑制することはできるが、高温高湿下での長時間使用においても同様な電荷の中和が起こるため、相変わらず環境依存性は改善されない。特に、トナーの結着樹脂としてポリエステル樹脂やエポキシ樹脂を用いた場合、高温高湿下及び低温低湿下の帶電性能に極端な差を生じてしまう。

【0006】 かくして、シリカ以外の無機化合物の外添が検討されており、例えば、酸化チタン等の無機酸化物をトナーに外添する方法が提案されている（特開昭58-216252号公報、特開昭60-123862号公

報、特開昭60-238847号公報)。

【0007】酸化チタンは、帯電レベルが低く、処理剤により帯電レベル、環境依存性の制御が容易であるが、酸化チタンは、一般的に、イルメナイト鉱石を用いた硫酸法(湿式法)で得られたTiO₂(OH)₂を精製し、加熱焼成することにより生成されているため、該製法による生成物中には脱水結合の結果生じる凝集粒子も当然存在し、既存の技術でこのような凝集粒子を再分散させることは容易ではない。即ち、結晶型酸化チタン(ルチル：比重4.2、アナターゼ：比重3.9)を微粉末として取り出すと2次、3次凝集を形成しており、トナーの流動性向上効果がシリカに比べ著しく劣る。特に近年カラー等の高画質要求が市場では高まっており、トナーの粒子径を細かくし高画質を達成しようという試みがなされているが、トナー粒子を細かくすると粒子間付着力が増え益々トナーの流動性が悪化する。この現象は酸化チタンの場合顕著である。

【0008】そこで、流動性向上と帯電の環境依存性の両立を達成するために、疎水性酸化チタンと疎水性シリカの併用添加が試みられている(特開昭60-136755号公報)。この手法は、疎水性シリカ及び疎水性酸化チタンのそれぞれの欠点を一時的に抑制できるが、分散状態によりどちらかの添加剤の影響を受けやすい。特に維持性を考慮した際、トナー表面での両者の分散状態を一定に制御することは困難であり、経時若しくは攪拌等のストレスにより疎水性シリカ又は疎水性酸化チタンのどちらか一方の特徴が現れやすい。即ち、それぞれの欠点を長期にわたり補い合うのは困難である。

【0009】流動性向上と帯電の環境非依存性の両立を達成するための別な方法として、疎水性アモルファス酸化チタンをトナーに添加する方法が提案されている(特開平5-204183号公報、特開平5-72797号公報)。アモルファス酸化チタンはCVD法を用いて、金属アルコキシド又は金属ハライドを加水分解することにより得ることができる(化学工学論文集(第18巻、第3号、303~307(1992))。

【0010】しかし、アモルファス酸化チタンは粒子内部に吸着水を多く有するため、感光体に対する付着力が強く、転写時にアモルファス酸化チタンが感光体上に残り、残留した硬いアモルファス酸化チタンが、クリーニング時に感光体上に傷を付けたり、クリーニングによつても感光体から除去されずに画像上の白点抜けの原因になる。

【0011】また一方では、湿式法を経て酸化チタンを精製する方法において、水系媒体中にカッピング剤を加水分解させ、酸化チタンの表面を処理し、凝集を抑えた状態で疎水性酸化チタンを取り出し、これをトナーに添加する方法が提案されている(特開平5-188633号公報)。

【0012】この手法でシランカッピング剤処理され

た疎水性酸化チタンでは、酸化チタンの塩基性が弱く、シランカッピング剤と表面反応を起こすものの、その結合がシリカとアミノシランとの結合等に比べ非常に弱いため攪拌によるトナーとキャリヤの衝突、又はトナーとブレード及びスリーブとの摺擦により、トナー表面に添加した酸化チタンの処理剤(シランカッピング剤)が剥がれやすいという欠点があり、その結果、トナーの帯電特性が大きく変化してしまう。また、活性基である水酸基が少なく帯電を左右するシラン化合物の処理量が限定されることもあり、初期的にも高い負極性が得られない等の問題を有している。

【0013】一方、キャリヤの体積固有抵抗を制御して高画質、特にハーフトーン、黒ベタ、文字を忠実に再現する方法が提案されている(特開昭56-125751号公報、特開昭62-267766号公報、特公平7-120086号公報)。

【0014】これらの方法ではいずれもキャリヤ被覆層の種類や被覆量により抵抗調整を行っており、初期的には狙いの体積固有抵抗が得られ高画質が発現するものの、現像機中のストレスにおいてキャリヤ被覆層の剥がれ等が発生し、体積固有抵抗が大きく変化する。従つて、高画質を長期にわたり発現することは困難である。

【0015】また一方、キャリヤ被覆層中にカーボンブラックを添加して体積固有抵抗を調整する方法が提案されている(特開平4-40471号公報)。

【0016】本手法により、被覆層の剥がれによる体積固有抵抗の変化は抑えられるものの、トナーに添加されている外添剤又はトナー構成成分がキャリヤに付着し、キャリヤの体積固有抵抗を変化させてしまい、上述のキャリヤ同様長期にわたり高画質を発現することは困難であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の技術の実情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、トナーの摩擦帯電性を低下させることなく安定的に負帯電性が得られ、トナーの環境依存性、流動性及び耐ケーリング性が改善され、感光体等を傷つけることなく、画像欠陥が発生しにくく、優れた画質を得ることができ、長期にわたりキャリヤの体積固有抵抗が大きく変化することなく高画質、特にハーフトーン、黒ベタ、文字の忠実再現を得ることができる静電潜像現像剤を提供することにある。

【0018】また、本発明の第2の目的は、上記の利点を有する画像形成方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、キャリヤとトナー組成物とからなる静電潜像現像剤において、該キャリヤが芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、且つ該トナー組成物は接着

樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに添加剤を含有し、該添加剤が $TiO(OH)_2$ とシラン化合物との反応で得られるチタン化合物を含有することにより、上記目的を達成することを見出した。

【0020】本発明においては、トナー粒子に添加する添加剤として、 $TiO(OH)_2$ とシラン化合物との反応で得られるチタン化合物を含有する添加剤を使用することにより、添加剤の分散性、トナー粒子への付着性を改善し、これにより添加剤やトナー成分のキャリヤへの移行を防止して、キャリヤの体積固有抵抗の変化を低減することができる。また、キャリヤの樹脂被覆層に導電材料を分散含有することにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、体積固有抵抗を大きく変化させることなく、結果として長期にわたる高画質の発現を可能にする。

【0021】上記本発明の第2の目的は、静電潜像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する工程を有する画像形成方法において、上記の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法によって達成される。

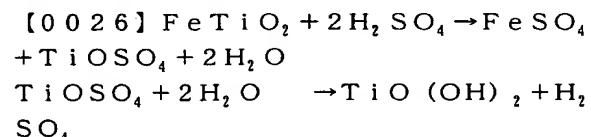
【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】本発明の静電潜像現像剤は、トナー組成物及びキャリヤとからなり、トナー組成物は、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子並びに添加剤を含む。

【0024】上記の添加剤は $TiO(OH)_2$ とシラン化合物との反応で得られるチタン化合物（酸化チタンが主体となっている化合物であり、以下、特定酸化チタンと称する）を含有する。

【0025】 $TiO(OH)_2$ は、一般的には、以下に示すイルメナイト鉱石を用いた硫酸法（湿式）により製造することができる。



本発明では、 $TiO(OH)_2$ 状態、好ましくは $TiO(OH)_2$ の水分散状態中でシラン化合物を加え、OH基の一部、若しくは全部を処理し、これをろ過、洗浄、乾燥、粉碎することにより、上記方法により得られた $TiO(OH)_2$ を焼成することにより得られる従来の結晶性酸化チタンに比べ、比重の小さい特定酸化チタンを得ることができる。即ち、本発明において上記のように溶液中で反応を行うと、 $TiO(OH)_2$ がその加水分解時にシラン化合物で処理される。その結果、 $TiO(OH)_2$ から生じる酸化チタンが一次粒子の状態でシラン化合物で表面処理されることとなる。これにより凝集のない一次粒子状態の特定酸化チタンを得ることが可能となり、良好な帶電性、環境安定性、流動性、耐ケーシング性、安定した負帯電性、安定した画質維持性に優

れた現像剤を提供することが可能となる。

【0027】上記反応において、特定酸化チタンの比重及び負帯電性の微妙な調整はシラン化合物の種類と処理量で制御することができる。即ち、シラン化合物の処理量を多くすると比重が小さく帶電付与能力の高い特定酸化チタンが得られ、一方、シラン化合物の処理量を少なくすると比重が大きく帶電付与能力の低い特定酸化チタンが得られる。

【0028】本発明において、該特定酸化チタンの比重

05 は 2.8 ~ 3.6 に制御する必要があり、3.0 ~ 3.5 に制御することがより好ましい。特定酸化チタンの比重が 2.8 未満であるとシラン化合物を過剰に添加する必要があり、これによりシラン化合物同士の反応が一部で発生し、凝集体を形成しやすく、所望の流動性が得られない。また、特定酸化チタンの比重が 3.6 を越えるとブレンド時にトナー粒子の表面に分散しにくく、また均一に分散したとしても現像工程におけるストレスによりトナー粒子の凸部の特定酸化チタンがトナー粒子の凹部に移り、所望の流動性、帶電性を低下させ、又は凸部の特定酸化チタンが遊離しやすく、2成分現像剤においては、遊離した特定酸化チタンがキャリヤ表面に移行して、キャリヤの体積固有抵抗を大きく変化させ、経時にわたり優れた画質を得ることができなくなる。

【0029】上記シラン化合物は、水溶性であるものが使用できる。このようなシラン化合物としては、化学構造式 R_aSiX_{4-a} (式中、a は 0 ~ 3 の整数であり、R は水素原子、アルキル基及びアルケニル基等の有機基を表し、X は塩素原子、メトキシ基及びエトキシ基等の加水分解性基を表す。) で表される化合物を使用することができ、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。具体的にはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N, O- (ビストリメチルシリル) アセトアミド、N, N-ビス (トリメチルシリル) ウレア、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 α -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 α -クロロプロピルト

リメトキシシランを代表的なものとして例示することができる。本発明における処理剤は、特に好ましくは、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等である。

【0030】また上記処理量は、一般的にはTIO(OH)₂ 100重量部に対して、1~250重量部であり、好ましくは50~200重量部の範囲である。なお、乾燥後に他の化合物を用いて複合処理を施しても良い。

【0031】上記特定酸化チタンの平均一次粒子径は、流動性の点から5乃至50nmであることが好ましい。

【0032】一方、本発明に使用される静電潜像現像用トナー粒子には、結着樹脂と着色剤を主要成分として構成される公知のものが使用される。使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸デシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類、それら単独重合体あるいは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、バラフィンワックス等をあげることができる。

【0033】また、着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、フタロシアニン銅系シアン色材、アゾ系イエロー色材、アゾ系マゼンタ色材、キナクリドン系マゼンタ色材等の公知の着色剤をあげることができ、具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・

ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0034】また、本発明におけるトナー組成物には、必要に応じて帶電制御剤を添加してもよい。帶電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有したレジンタイプの帶電制御剤を用いることができる。さらに、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン等のワックス類をオフセット防止剤として添加してもよい。また、本発明におけるトナー組成物は磁性材料を含有してもよい。

【0035】本発明におけるトナー粒子（トナー母体）の調整方法は従来の混練、粉碎、分級法で作成、あるいは重合により作成されてもよい。形状は不定型、あるいは球形を呈していてもよい。高画質を得るには、トナー粒子の平均粒子径は3~10μmであることが好ましい。

【0036】本発明において特定酸化チタンはトナー粒子に添加し、混合されるが、混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサー、レディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。また、この際必要に応じて種々の添加剤を添加しても良い。これらの添加剤としては、他の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤もしくは転写助剤等があげられる。特定酸化チタンの添加量は、流動性及び粒子径と比重とのかねあいから、トナー粒子100重量部に対して0.1~5重量部の範囲が好ましい。

【0037】本発明において、上記特定酸化チタン微粒子のトナー粒子表面への付着状態は、単に機械的な付着であってもよいし、表面にゆるく固着されていてもよい。また、トナー粒子の全表面を被覆していても、一部を被覆していてもよい。また、特定酸化チタン微粒子は、一部凝集体となって被覆されていてもよいが、単層粒子状態で被覆されているのがより好ましい。

【0038】また、外添混合後に篩分プロセスを通しても一向にかまわない。一方、キャリヤは、芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリヤである。

【0039】マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示す

することができるが、これらに限定されるものではない。

【0040】また、導電材料としては、金、銀、銅といった金属、また酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】導電材料の含有量は、マトリックス樹脂100重量部に対し1~50重量部であることが好ましく、3~20重量部であることがより好ましい。

【0042】キャリヤの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスピーブ等が挙げられるが磁気ブラシ法を用い体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

【0043】芯材の平均粒子径は、一般的には10~500μmであり、好ましくは30~100μmである。

【0044】キャリヤの芯材の表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリヤ芯材を、マトリックス樹脂、導電材料及び溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリヤ芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリヤ芯材を流動工アーにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリヤ芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法が挙げられる。

【0045】被覆層形成用溶液中に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できる。

【0046】また、樹脂被覆層の平均膜厚は、通常0.1~10μmであるが、本発明においては経時にわたり安定したキャリヤの体積固有抵抗を発現させるため0.5~3μmの範囲であることが好ましい。

【0047】上記のように形成されるキャリヤの体積固有抵抗は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する $10^3 \sim 10^4 \text{ V/cm}$ の範囲において、 $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ であることが好ましい。キャリヤの体積固有抵抗が $10^6 \Omega \text{ cm}$ 未満であると細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。また、キャリヤの体積固有抵抗が $10^{12} \Omega \text{ cm}$ より大きいと黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また感光体へ移行するキャリヤの量が増え、感光体を傷つけやすい。

【0048】また特定酸化チタンの体積固有抵抗Yに対するキャリヤの体積固有抵抗Xの比(X/Y)は0.01以上100以下の範囲であることが好ましい。特定酸化チタンの体積固有抵抗に対するキャリヤの体積固有抵抗の比が0.01未満である場合、該比が100を越え

る場合は、いずれも添加剤がキャリヤへ移行したときにキャリヤの体積固有抵抗を大きく変化させる。

【0049】上記静電潜像現像剤は、現像剤担持体上の現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法に使用することができる。静電潜像担持体としては、電子写真感光体、誘電記録体等が使用され、公知の方法により静電潜像が形成される。現像剤担持体としては、例えば、回転可能な非磁性スリーブ内に、マグネットクロールが固定設置されたものが使用され、該現像剤担持体は静電潜像担持体に対向するように配置される。なお、静電潜像担持体上に形成されたトナ一像は、次いで転写体上に公知の工程によって転写される。

【0050】

15 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお以下の説明において、特に断りのない限り、「部」は全て『重量部』を意味する。

【0051】なお、トナー組成物、キャリヤ、及び静電潜像現像剤の製造において、各測定は以下の方法で行った。

<外添剤の比重測定>ルシャテリエ比重瓶を用いJIS-K-0061の5-2-1に準拠して比重を測定した。操作は次の通り行う。

25 (1) ルシャテリエ比重瓶に約250mlのエチルアルコールを入れ、メニスカスが目盛りの位置にくるように調整する。

(2) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0±0.2°Cになったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度0.025mlとする)

(3) 試料を約100.000gを量り取り、その質量をWとする。

(4) 量り取った試料を比重瓶に入れ泡を除く。

(5) 比重瓶を恒温水槽に浸し、液温が20.0±0.2°Cになったとき、メニスカスの位置を比重瓶の目盛りで正確に読み取る。(精度0.025mlとする)

(6) 次式により比重を算出する。

$$D = W / (L_2 - L_1) \quad \blacksquare$$

$$S = D / 0.9982 \quad \blacksquare$$

40 式中、Dは試料の密度(20°C)(g/cm³)、Sは試料の比重(20°C)、Wは試料の見かけの質量(g)、L₁は試料を比重瓶に入れる前のメニスカスの読み(20°C)(ml)、L₂は試料を比重瓶に入れた後のメニスカスの読み(20°C)(ml)、0.9982は20°Cにおける水の密度(g/cm³)である。

<外添剤の一次粒子径測定>外添剤の一次粒子径は特定酸化チタンをエポキシ樹脂(2液室温硬化タイプ)に分散しミクロトームにて0.1μmの厚みに切削し、TEM(JEM1010日本電子製)を用い加速電圧80kV

Vの条件にて測定した。TEMにより得られた写真画像を用い、画像解析手法により特定酸化チタンの一次粒子径を求めた。

＜抵抗測定＞図1に示されるように、測定試料3を厚み・Hとして下部電極4と上部電極2とで挟持し、上方より加圧しながら、ダイヤルゲージで厚みを測定し測定試料3の電気抵抗を高電圧抵抗計5で計測した。具体的には、特定酸化チタンの試料に成形機にて500kg/cm²の圧力を加えて測定ディスクを作成した。次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、セル内の上部電極2と下部電極4との間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0052】また、キャリヤの試料を100φの下部電極4に充填し、上部電極2をセットし、その上から3.43kgの荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0053】さらに、コピー前及び20万枚コピー後に、プローオフ法によりトナー組成物を取り除くことによって取出したキャリヤについても同様の試験を行った（実機評価結果）。

【0054】体積固有抵抗は次式より求めた。

【0055】

〔数1〕

$$\rho = \frac{V \times S}{(I - I_0) \times H}$$

$$E = \frac{V}{H}$$

【0056】式中、ρは体積固有抵抗（Ωcm）、Vは印加電圧（V）、Iは電流値（A）、I₀は初期電流値（A）、Sは電極表面積（cm²）、Hは試料の厚さ（cm）、Eは電界（V/cm）をそれぞれ示す。

＜トナー流動特性判定＞オフラインオーガーディスペンサーを用いてトナー組成物の流動性を評価し、ディスペンス量800mg/秒を基準に合否を判定した。

＜帯電量測定＞

(1) 高温高湿及び低温低湿における帯電量は、高温高湿：30℃、90%RH、低温低湿：5℃、10%RHの各雰囲気下にトナー組成物、キャリヤの双方をそれぞれ24時間放置し、蓋付ガラスピンにTC5%になるよう、トナー組成物、キャリヤを採取し、それぞれの雰囲気下でターブラ攪拌を行い、攪拌された現像剤を25℃、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。

(2) 実機評価試験における帯電量は、現像機中のマグ

スリープ上の現像剤を採取し、上記と同様25℃、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。

＜画像濃度（Solid Area Density）

＞画像濃度は、X-Rite 404A (X-Rite) を用いて測定した。

（外添剤の調整）本実施例では、イルメナイトを鉱石として用い、硫酸に溶解させ鉄分を分離し、TiOSO₄を加水分解してTiO(OH)₂を生成させる湿式沈降法を用いた。その過程で、加水分解と核生成のための分散調整及び水洗を経た。

外添剤aの調整

上記手法で調整された、水500ml中に分散されたTiO(OH)₂100部に、イソブチルトリメトキシラン50部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソブチルトリメトキシランで表面処理されたチタン化合物を150℃で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎したところ、比重が3.3、平均一次粒子径が30nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗が10¹⁰Ωcmの外添剤aを得た。

外添剤bの調整

上記手法で調整された、水500ml中に分散されたTiO(OH)₂100部に、イソブチルトリメトキシラン80部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソブチルトリメトキシランで表面処理されたチタン化合物を150℃で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎したところ、比重が2.8、平均一次粒子径が30nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗が10¹²Ωcmの外添剤bを得た。

外添剤cの調整

上記手法で調整された、水500ml中に分散されたTiO(OH)₂100部に、イソブチルトリメトキシラン20部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソブチルトリメトキシランで表面処理されたチタン化合物を150℃で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎したところ、比重が3.5、平均一次粒子径が30nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗が10⁸Ωcmの外添剤cを得た。

外添剤dの調整

上記手法で調整された、水500ml中に分散されたTiO(OH)₂100部に、イソブチルトリメトキシラン20部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソブチルトリメトキシランで表面処理されたチタン化合物を180℃で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎したところ、比重が3.6、平均一次粒子径が30nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗が10⁷Ωcmの外添剤dを得た。

外添剤eの調整

上記手法で調整された、水500ml中に分散されたTiO₂ 100部に、デシルシラン20部を室温で攪拌しながら滴下した。次いで、これをろ過し、水洗浄を繰り返した。このようにして得られたデシルシランで表面処理されたチタン化合物を150°Cで乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉碎したところ、比重が3.3、平均一次粒子径が40nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗が10¹⁰Ωcmの外添剤eを得た。

外添剤fの調整

上記手法で調整された、TiO₂(OH)₂を良く洗浄した後、濾過、乾燥を行い、ロータリーキルン中で100°C程度で焼成することにより従来の結晶性酸化チタンを得た。本結晶性酸化チタンを湿式粉碎し、粗大粒子を除去し、結晶性酸化チタン100部に対しイソブチルトリメトキシシラン20部を加え、濾過、水洗浄、乾燥150°Cにより外添剤fを得た。外添剤fの比重は3.9であり、一次粒子径は40nm、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗は10⁷Ωcmであった。

(キャリヤの調整)

キャリヤAの調整

フェライト粒子（平均粒子径：50μm）	100部
トルエン	14部
スチレンメタクリレート共重合体	
（共重合比90：10、重量平均分子量：100000）	2部
カーボンブラック（R330：キャボット社製）	0.2部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌、分散し、被覆液を調整し、更に、この被覆液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、更に加温しながら減圧し

て脱気、乾燥によりキャリヤAを得た。1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗は10¹¹Ωcmであった。

キャリヤBの調整

フェライト粒子（平均粒子径：50μm）	100部
トルエン	14部
スチレンメタクリレート共重合体	
（共重合比90：10、重量平均分子量：100000）	2部
カーボンブラック（R330：キャボット社製）	0.6部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌、分散し、被覆液を調整し、更に、この被覆液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、更に加温しながら減圧し

て脱気、乾燥によりキャリヤBを得た。1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗は10⁸Ωcmであった。

キャリヤCの調整

フェライト粒子（平均粒子径：50μm）	100部
トルエン	14部
スチレンメタクリレート共重合体	
（共重合比90：10、重量平均分子量：100000）	2部

フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌、分散し、被覆液を調整し、更に、この被覆液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度60°Cにおいて30分攪拌した後、更に加温しながら減圧し

て脱気、乾燥によりキャリヤCを得た。1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗は10¹⁴Ωcmであった（実施例1）

<トナー粒子の製造>

接着樹脂（ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物とテレフタル酸を主成分とするビスフェノールタイプポリエステル樹脂、重量平均分子量：9.6×10 ⁵ 、数平均分子量：4.7×10 ³ 、Tg：59°C）	100部
カーボンブラック（BPL、キャボット社製）	5部
帯電制御剤（ポントロンE84、オリエント化学社製）	2部

上記成分をバンバーリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルにより微粉碎を行い、更に分級機で分級して、平均粒子径6μmのトナー粒子を得た。このトナ

ー粒子100部と外添剤a 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合してトナー組成物を調整した。

50 <現像剤調整>上記トナー組成物5部とキャリヤA 9.5

部をV型ブレンダーにて混合し、現像剤組成物を得た。

(実施例2) 外添剤aをbに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例3) 外添剤aをcに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例4) 外添剤aをdに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例5) 外添剤aをeに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例6) キャリヤAをBに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例7) キャリヤAをBに代えた以外は実施例2と同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例8) キャリヤAをBに代えた以外は実施例3と

同様の方法にて現像剤を調整した。

(実施例9) キャリヤAをBに代えた以外は実施例4と同様の方法にて現像剤を調整した。

05 (比較例1) 外添剤aをfに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(比較例2) キャリヤAをCに代えた以外は代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

(比較例3) 外添剤aをアモルファス酸化チタンに代えた以外は実施例1と同様の方法にて現像剤を調整した。

10 上記現像剤を用い富士ゼロックス社製A-COLOR 635を用いコピーテストを実施した。(20万枚のランを行った) 結果を表1に記す。

【0057】

【表1】

	外因測定	ナトリヤ X/Y	トナー 運動 特性 (mp/sec)	帯電量(μC/g)				実機評価結果						
				No	RGA Y (N/cm)	No X (N/cm)	低圧 遮断高さ (N/cm)	初期		20万枚後				
								電荷量 (μC/g)	SAD (N/cm)	低圧 X (N/cm)	面質 defect			
実施例 1	a 3.3 (30nm)	10 ¹⁰	A	10 ¹¹	10	900 ○	.27	.30	-28 ○	1.50 ○	10 ¹¹ なし	-26 ○	1.49 ○	10 ¹¹ なし
2	b 2.8 (30nm)	10 ¹²	A	10 ¹¹	10 ⁻¹	1000 ○	.30	.35	-32 ○	1.52 ○	10 ¹¹ なし	-30 ○	1.50 ○	10 ¹¹ なし
3	c 3.5 (30nm)	10 ⁸	A	10 ¹¹	10 ³	850 ○	.23	.15	-25 ○	1.48 ○	10 ¹⁰ なし	-20 ○	1.42 ○	10 ⁹ なし
4	d 3.6 (30nm)	10 ⁷	A	10 ¹¹	10 ⁴	830 ○	.18	.10	-20 ○	1.46 ○	10 ¹⁰ なし	-15 ○	1.35 △	10 ⁸ なし
5	e 3.3 (40nm)	10 ¹⁰	A	10 ¹¹	10	800 ○	.26	.18	-28 ○	1.50 ○	10 ¹¹ なし	-27 ○	1.48 ○	10 ¹⁰ なし
6	a 3.3 (40nm)	10 ¹⁰	B	10 ⁸	10 ⁻²	900 ○	.27	.30	-26 ○	1.52 ○	10 ⁹ なし	-25 ○	1.46 ○	10 ⁹ なし
7	b 2.8 (40nm)	10 ¹²	B	10 ⁸	10 ⁻⁴	1000 ○	.29	.13	-29 ○	1.50 ○	10 ⁹ なし	-16 ○	1.38 △	10 ¹² なし
8	c 3.5 (40nm)	10 ⁸	B	10 ⁸	1	850 ○	.20	.13	-21 ○	1.55 ○	10 ⁸ なし	-18 ○	1.52 ○	10 ⁷ なし
9	e 3.3 (40nm)	10 ¹⁰	B	10 ⁸	10 ⁻²	800 ○	.22	.15	-23 ○	1.52 ○	10 ⁹ なし	-20 ○	1.50 ○	10 ⁸ なし
比較例 1	f 3.9 (40nm)	10 ⁷	A	10 ¹¹	10 ⁴	700 x	.19	.24	-20 ○	1.45 ○	10 ¹⁰ なし	-8 x	1.10 x	10 ⁴ なし
2	a (30nm)	10 ¹⁰	C	10 ¹⁴	10 ⁴	900 ○	.36	.40	-35 △	1.31 △	10 ¹⁴ なし	-33 △	1.32 △	10 ¹³ なし
3	a TiO ₂ (30nm)	10 ⁸	A	10 ¹¹	10 ³	600 x	.23	.30	-28 ○	1.48 ○	10 ¹⁰ なし	-15 x	1.39 x	10 ¹ なし

【0058】表1の結果から明らかなように、本発明に係る実施例は、諸種の特性に優れる。また、実施例1、2、5、6、8及び9と実施例3、4及び7との比較から、X/Yが0.01~100の範囲にある実施例の方が実機評価における初期と20万枚コピー後の帯電量及びSADの差が小さいことがわかる。

【0059】

【発明の効果】本発明は、上記構成としたため、良好な

帯電性、環境安定性、流動性、耐ケーリング性、安定した負帯電性、安定した画質維持性を得ることができる。

45 【図面の簡単な説明】

【図1】抵抗測定に使用する装置の概略構成図である。

【符号の説明】

1 ダイヤルゲージ

2 上部電極

3 測定試料

4 下部電極

5 高電圧抵抗計

【図1】

